

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-302952
(P2001-302952A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/09	CLAB 4 J 0 3 9
// C 0 9 B 29/09	CLA	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2000-120986(P2000-120986)

(22) 出願日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山田 真人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

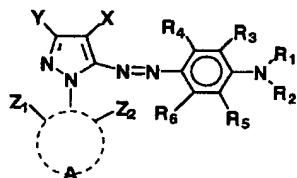
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インクジェット記録用に優れた吐出安定性と光堅牢性の、にじみが少ない画像を形成し得るインク組成物を提供する。

【解決手段】 式 I のアゾ色素を含有し、25℃での静的表面張力が20～50 mN/mであるインクジェット記録用インク組成物：

(1)



[Xはハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を、 $R_1 \sim R_6$ およびYは水素、ハロゲン、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基などを、 Z_1 および Z_2 は $R_1 \sim R_6$ およびYと同様な基を、Aは5～8員環の形成に必要な非金属原子群を表し；ただし $R_1 \sim R_6$ 、X、Y、 Z_1 、 Z_2 およびAのうち一つ以上はイ

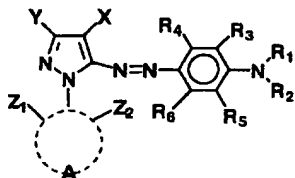
オン性親水性基であるかあるいはイオン性親水性置換基を有する基である]。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(I)で表されるアゾ色素を含し、25℃での静的表面張力が20～50mN/mであることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物：

【化1】 (I)



【式中、

Xは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表わす； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 およびYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表わす；ただし、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、および R_5 と R_6 が各々結合して環を形成していてもよい； Z_1 および Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表わす；Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、その環は、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい；ただし、Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも三つの原子は、ピラゾール環のN原子、 Z_1 および Z_2 で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原子は Z_1 および Z_2 で置換された原子の双方に隣接する；た

2

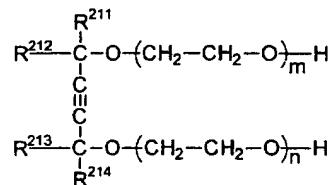
し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、X、Y、 Z_1 、 Z_2 およびAのうち少なくとも一つは、イオン性親水性基であるか、あるいはイオン性親水性基を置換基として有する基である】。

【請求項2】 25℃における動的表面張力が20～50mN/mである請求項1に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項3】 下記の式(A)で表わされる化合物を含有する請求項1もしくは2に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【化2】

(A)

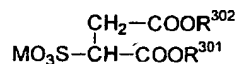


【式中、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 及び R^{214} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表し、mとnは、それらの和が0～40となる数である】。

【請求項4】 下記の式(B)で表わされる化合物を含有する請求項1もしくは2に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【化3】

(B)



【式中、 R^{301} および R^{302} は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表わし、Mはカチオンを表す】。

【請求項5】 支持体の上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料の該受像層の表面に、ノズルより、請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載のインク組成物を、記録信号に応じて吐出させて、該受像層上にインク画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、品質が高い画像の形成が可能で、保存性に優れ、しかも吐出安定性が高いインクジェット記録用インク組成物、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンタがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

【0003】インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりイ

ンク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録方法の実施に際して、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられるが、製造、取り扱い性、臭気、安全性等の観点から現在では水性インクが主流となっている。

【0004】インクジェット記録用インクは一般に色素を含有しているが、その色素については、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることなどが要求されている。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素は未だに存在しない。

【0005】これまでにインクジェット記録用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、上記の全ての要求を満足する色素は、未だに発見されていないのが現状である。カラーインデックス

(C. I.) 番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

【0006】堅牢性を向上させる染料として、特開昭55-161856号公報に、芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有している。

【0007】特開昭61-36362号公報および特開平2-212566号の公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。これらの問題を解決する手段として、特表平11-504958号に記載の化合物およびインク組成物が知られている。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクは、連続記録時や長期間記録時におけるインクの吐出安定性や細線の滲みなどの画質面で充分な特性を有しているとは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、取り扱い性、臭気、安全性等の点から有利な水性インクであって、吐出安定性が高く、しかも形成される画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、また細線

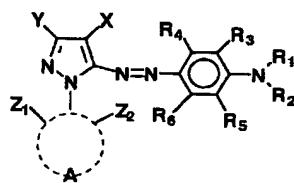
の滲みなど画質についての欠点を解消するインクジェット記録用のインク組成物を提供することである。さらに長期間、あるいは過酷な条件下に保存した場合でも、吐出安定性が高く、色相、耐光性、耐水性、そして画質面などの品質面で欠点がないインクジェット用インク組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、下記の本発明のインクジェット記録用インク組成物により解決された。下記の式(1)で表されるアゾ色素を含有し、25℃での静的表面張力が20～50mN/mであることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物：

【0010】

【化4】(1)



【0011】〔式中、Xは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表わす； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 およびYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表わす；ただし、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_1 、および R_2 と R_6 が各々結合して環を形成していてもよい； Z_1 および Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホス

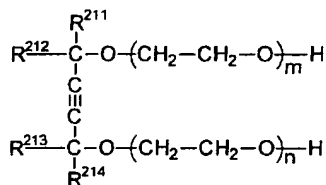
ホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表わす；Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、その環は、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい；ただし、Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも三つの原子は、ピラゾール環のN原子、Z₁およびZ₂で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原子はZ₁およびZ₂で置換された原子の双方に隣接する；ただし、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、X、Y、Z₁、Z₂およびAのうち少なくとも一つは、イオン性親水性基であるか、あるいはイオン性親水性基を置換基として有する基である】。

【0012】本発明のインクジェット記録用インク組成物は、25℃における動的表面張力が20～50mN/mの範囲にあることが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インク組成物は、下記の式(A)及び／又は式(B)で表わされる化合物を含有することが望ましい。

【0013】

【化5】

(A)

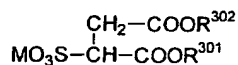


【0014】【式中、R²¹¹、R²¹²、R²¹³及びR²¹⁴は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表し、mとnは、それらの和が0～40となる数である】。

【0015】

【化6】

(B)



【0016】【式中、R³⁰¹およびR³⁰²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表わし、Mはカチオンを表す】。

【0017】本発明はまた、支持体の上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料の該受像層の表面に、ノズルより、上記の本発明のインク組成物を、記録信号に応じて吐出させて、該受像層上にインク画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法にもある。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

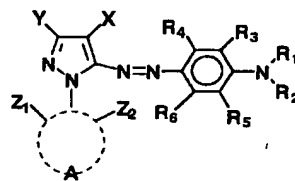
【0019】まず、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数σ_p値について説明する。ハメット則はベ

ンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hamettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数にはσ_p値とσ_m値とがある。これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)および「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本明細書において各置換基をハメットの置換基定数σ_pにより限定したり、あるいは説明するが、これらの置換基定数は上記の成書で見出せる。ただし、本発明の化合物で採用される置換基は、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれる置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の式(I)で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なくσ_p値を使用する。従って、本明細書においては、σ_p値をこのような意味で使用する。

【0020】本発明のインクジェット記録用インクは下記の式(I)で表されるアゾ色素を含有する。

【0021】

【化7】(I)



【0022】上記式(I)において、Xはハメットの置換基定数(σ_p値)が0.20以上の電子吸引性基であり、好ましくは、σ_p値が、0.30以上で、1.0以下の電子吸引性基である。

【0023】Xの具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、およびハロゲン化アルキルチオ基、そして、σ_p値が0.20以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。Xは、次に挙げるような置換基を更に有してもよい。

【0024】ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基。特に、置換もしくは無置換のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）、置換もしくは無置換のヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、置換もしくは無置換のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、置換もしくは無置換のアシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミド）、置換もしくは無置換のアルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、*n*-ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチル*n*-ブチルアミノ）、置換もしくは無置換のアニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、置換もしくは無置換のウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド）、置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基（例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ）、置換もしくは無置換のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、*n*-ブチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、置換もしくは無置換のアリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-*n*-ブチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、置換もしくは無置換のアルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、置換もしくは無置換のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド）、置換もしくは無置換のカルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル）、置換もしくは無置換のスルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイル、*N*, *N*-ジエチルスルファモイル）、置換もしくは無置換のスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、*n*-オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、置換もしくは無置換のアルキルオキシカル

ボニル基（例えば、メトキシカルボニル、*n*-ブチルオキシカルボニル）、置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、置換もしくは無置換のアゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ）、置換もしくは無置換のアシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基（例えば、*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ）、置換もしくは無置換のシリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、置換もしくは無置換のイミド基（例えば、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミ）、置換もしくは無置換のヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、置換もしくは無置換のスルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、置換もしくは無置換のホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、*n*-ブチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、置換もしくは無置換のアシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）を表す。

【0025】Xの好ましいものとしては、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアシルオキシ基、炭素数1～12のカルバモイル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、炭素数7～18のアリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキルスルフィニル基、炭素数6～18のアリールスルフィニル基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数0～12のスルファモイル基、炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、炭素数1～12のハロゲン化アルキルオキシ基、炭素数1～12のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数7～18のハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上のσp0.20以上の他の電子吸引性基で置換された炭素数7～18のアリール基、及び窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5～8員環で炭素数1～18のヘテロ環基を挙げることができる。これらの各基は、いずれも置換基を有していてもよい。更に好ましくは、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基である。Xとして特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭

素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものは、シアノ基である。

【0026】前記式(1)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、およびYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表す。好ましいのは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニル基である。

【0027】R₁～R₆およびYが表すハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0028】R₁～R₆およびYが表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基(具体例は後述)が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0029】R₁～R₆およびYが表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0030】R₁～R₆およびYが表すアラキル基には、置換基を有するアラキル基および無置換のアラキル基が含まれる。アラキル基としては、炭素原子数が7～12のアラキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0031】R₁～R₆およびYが表すアリール基には、

置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0032】R₁～R₆およびYが表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0033】R₁～R₆およびYが表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0034】R₁～R₆およびYが表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0035】R₁～R₆およびYが表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、*p*-メトキシフェノキシ基および*o*-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0036】R₁～R₆およびYが表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。アミド基としては、炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0037】R₁～R₆およびYが表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン

性親水性基が含まれる。アリアルミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0038】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表わすウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリアル基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0039】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0040】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0041】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアリアルチオ基には、置換基を有するアリアルチオ基および無置換のアリアルチオ基が含まれる。アリアルチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリアルチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリアルチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

【0042】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0043】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0044】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイ

ル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0045】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0046】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すスルホニル基には、メタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基が含まれる。

【0047】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0048】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0049】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0050】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0051】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表わすカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0052】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0053】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアリアルオキシカルボニル基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニル基および無置換のアリアルオキシカルボニル基が含

まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0054】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表わすアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0055】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0056】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジリチオ基が含まれる。

【0057】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すスルフィニル基には、置換基を有するスルフィニル基および無置換のスル*

*フィニル基が含まれる。スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニルが含まれる。

【0058】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

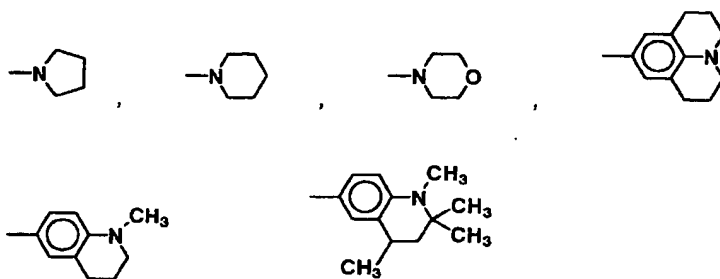
【0059】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0060】 $R_1 \sim R_6$ およびYが表すイオン性親水性基には、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基が含まれる。イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよい。この場合、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルゲアニジウムイオン）が含まれる。

【0061】前記式(1)において、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_1 、 R_5 と R_2 の各々は、互いに結合して環を形成してもよい。環を形成する場合の好ましい例を以下に示す。

【0062】

【化8】



【0063】前記式(1)において、Aは、5～8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす（以下、Aで表される環を「環A」という場合がある）。環Aは飽和環であってもよく、あるいは不飽和結合を有していてもよい。非金属原子群は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子から選ばれる1種または2種以上を組み合わせた群が好ましく、炭素原子のみからなることが特に好ましい。

【0064】環Aとしては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピペラジン環、オキサラン環、チアラン環等が挙げられる。これらの環のうち更に置換基を有することが可能な基は、上記置換基 $R_1 \sim R_6$ 、Y及び $Z_1 \sim Z_2$ で例示したような基で更に置換されていてもよい。

【0065】環Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも三つは、ピラゾール環のN原子、 Z_1 および Z_2 で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原子は Z_1 および Z_2 で置換された原子の双方に隣接する。

【0066】環Aとしては、ベンゼン環が好ましくは、ピラゾール環のN原子、 Z_1 および Z_2 以外にピラゾール環のN原子に対して4位がイオン性親水性基（前述の置換基で置換されていてもよい）で置換されたベンゼン環が特に好ましい。

【0067】前記の式(1)において、 Z_1 および Z_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スル

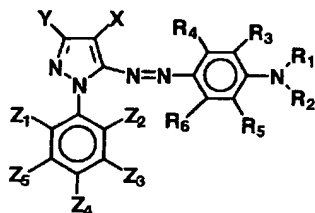
ファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表す。好ましいのは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基であり、特にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子が最も好ましい。

【0068】 Z_1 および Z_2 が表す各基の例は、 $R_1 \sim R_6$ および Y が表す各基の例と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0069】本発明でインク組成物で用いられる前記の式(Ⅰ)で表されるアゾ色素の中でも、下記の式(Ⅱ)で表される構造のアゾ色素が好ましい。次に、式(Ⅱ)で表されるアゾ色素について詳しく述べる。

【0070】

【化9】(Ⅱ)



【0071】上記の式(Ⅱ)において、 X 、 Y 、 Z_1 、 Z_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、前記式(Ⅰ)中の X 、 Y 、 Z_1 、 Z_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 と同義であり、好ましい X 、 Y 、 Z_1 、 Z_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の例も同じである。

【0072】上記の式(Ⅱ)において、 Z_3 、 Z_4 および Z_5 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン

性親水性基を表す。好ましいのは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基である。

【0073】 Z_3 、 Z_4 および Z_5 の具体例としては、前記式(Ⅰ)中の置換基 $R_1 \sim R_6$ および Y で例示した基を挙げることができる。

【0074】 Z_3 および Z_5 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基であることが好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0075】 Z_4 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基であることが好ましく、特に水素原子、アルキル基、イオン性親水性基が好ましく、最も好ましいのはイオン性親水性基である。

【0076】上記の式(Ⅱ)で表わされるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせでは、 X は、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、あるいは炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、特に好ましいものは、シアノ基である。 Y は水素原子、アルキル基、もしくはアリール基であり、特に水素原子である。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)、あるいはアリール基である(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)。 R_3 、 R_4 および R_5 は水素原子である。 R_6 はアミド基である(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)。 Z_1 およびまたは Z_2 は、ハロゲン原子もしくはアルキル基である。 Z_3 および Z_5 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、もしくはアルキル基であり、特に水素原子である。 Z_4 は、水素原子、ハロゲン原子、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、もしくはイオン性親水性基であり、特にイオン性親水性基である。

【0077】なお、式(Ⅱ)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも一つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記の好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記の好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0078】本発明の前記式(Ⅰ)においては、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 X 、 Y 、 Z_1 、 Z_2 および A のうち少なくとも一つ、前記式(Ⅱ)においては、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 X 、 Y 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、および Z_5 のうち少なくとも一つがイオン性親水性基を表すか、あるいはイオン性親水性基を置換基と

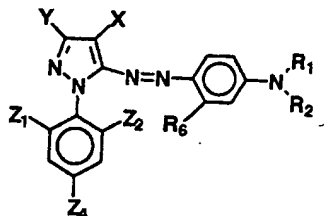
して有する。

【0079】前記の式(I)あるいは式(II)で表されるアゾ色素は、分子内に少なくとも一つのイオン性親水性基を有しているため、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。 $R_1 \sim R_6$ 、X、Yおよび $Z_1 \sim Z_6$ の置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。なかでも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する場合の対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニウムイオン)が含まれる。

【0080】前記の式(II)で表されるアゾ色素は、下記(III)で表される構造であるのがさらに好ましい。

【0081】

【化10】(III)



【0082】上記式(III)の、X、Y、 Z_1 、 Z_2 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 および R_6 は、前記の式(II)におけるX、Y、 Z_1 、 Z_2 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 および R_6 と各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0083】上記式(III)で表されるアゾ色素の中で、特に好ましい置換基の組み合わせは、次の通りである。Xはシアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、もしくは炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、特に好ましいものは、シアノ基である。Yは水素原子、アルキル基、もしくはアリール基であり、特に水素原子である。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)、あるいはアリール基(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)である。 R_6 はアミド基(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)である。 Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基である。 Z_4 は、水素原子、ハロゲン原子、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基もしくはイオン性親水性基であり、特にイオン性親水性基が好ましい。

【0084】なお、式(III)で表される化合物における好ましい置換基の組み合わせについては、次の通りである。種々の置換基の少なくとも一つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置

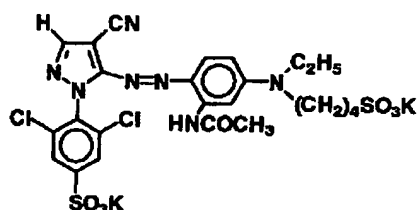
換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0085】前記の式(I)あるいは式(II)で表されるアゾ色素の具体例(例示化合物101~143)を以下に示すが、本発明のインク組成物に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

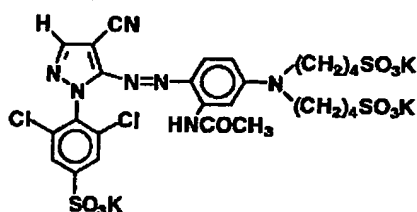
【0086】

【化11】

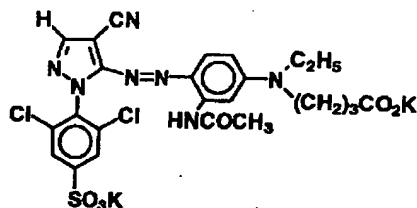
(101)



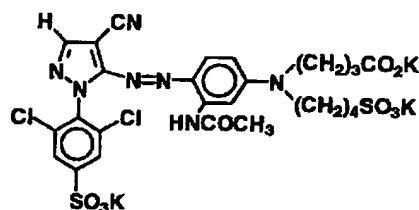
(102)



(103)



(104)

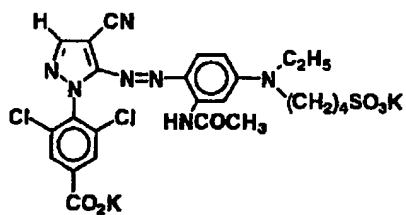


【0087】

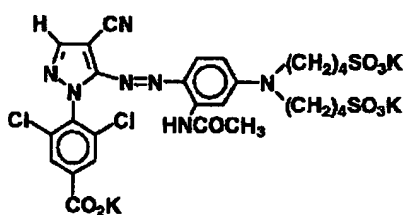
【化12】

19

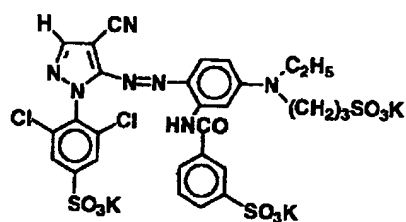
(105)



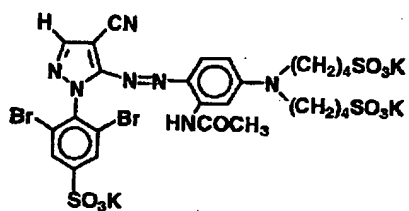
(106)



(107)



(108)

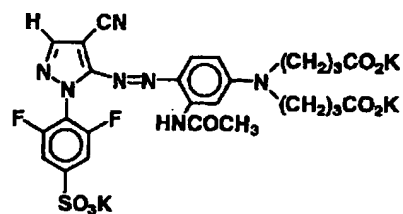


[0088]

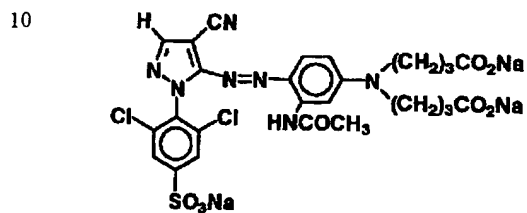
[化13]

20

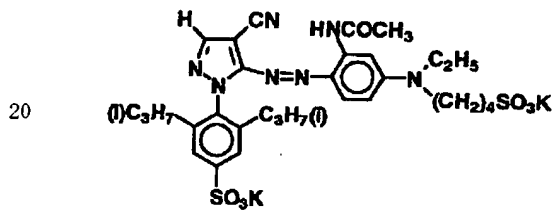
(109)



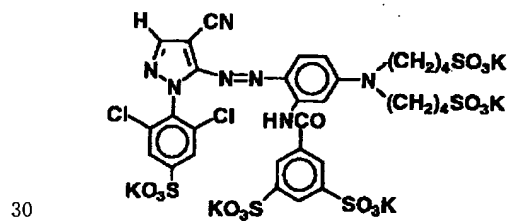
(110)



(111)



(112)



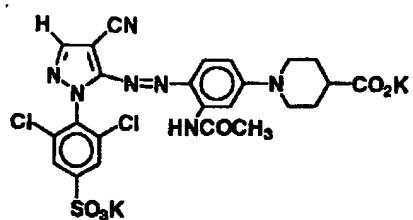
30

[0089]

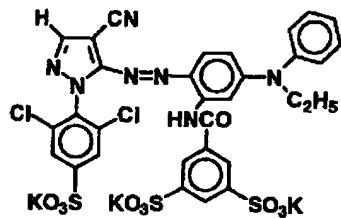
[化14]

21

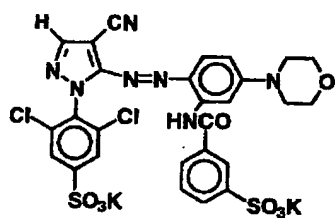
(113)



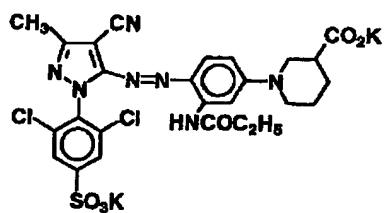
(114)



(115)



(116)

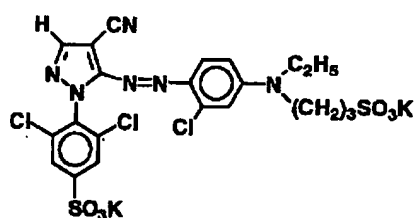


[0090]

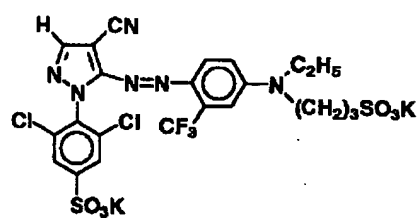
[化15]

22

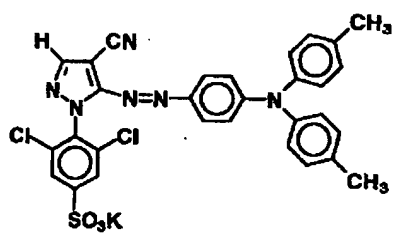
(117)



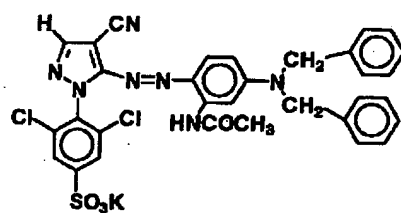
(118)



(119)



(120)

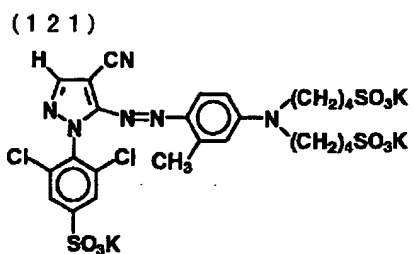


30

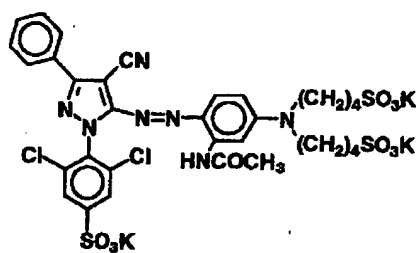
[0091]

[化16]

23

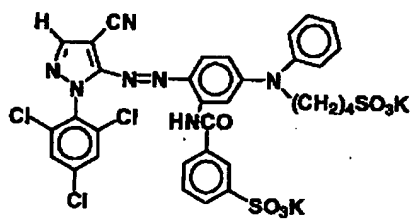


(122)



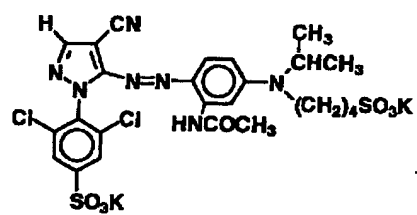
10

(123)



20

(124)



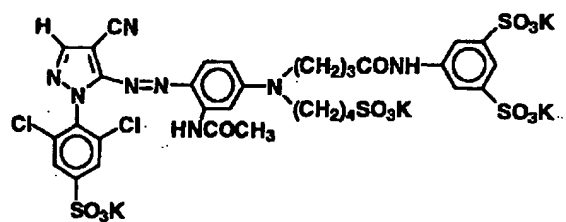
30

24

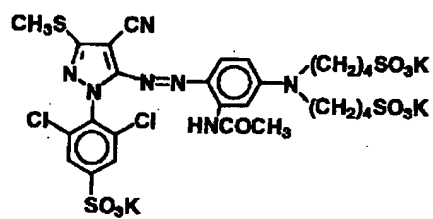
{0092}

{化17}

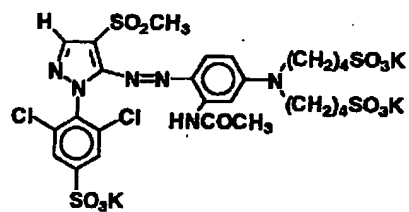
(125)



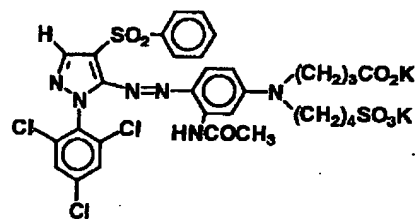
(126)



(127)



(128)

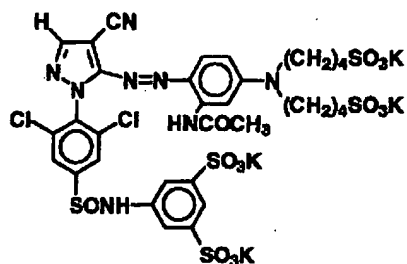


【0093】

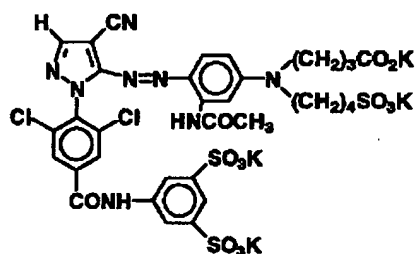
【化18】

27

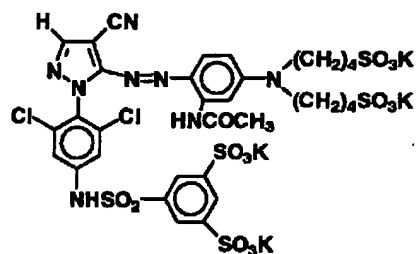
(129)



(130)



(131)

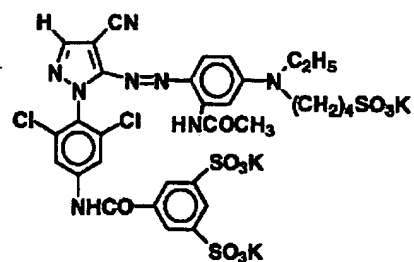


【0094】

【化19】

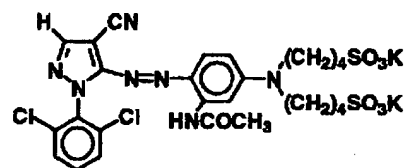
28

(132)



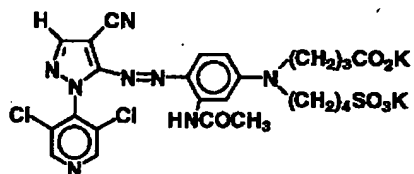
10

(133)



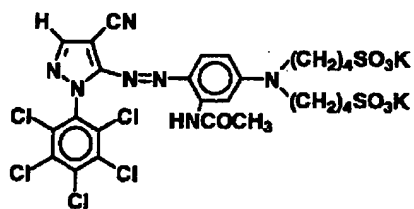
(134)

20



(135)

30

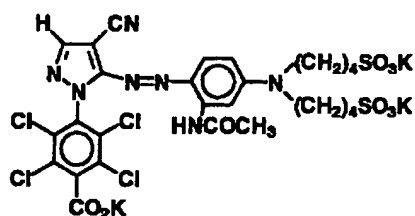


【0095】

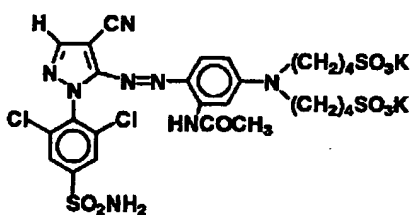
【化20】

29

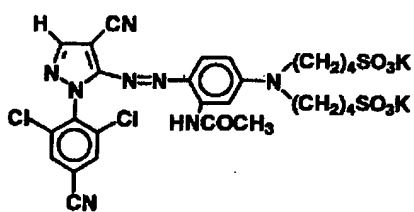
(136)



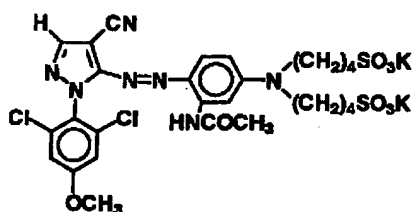
(137)



(138)



(139)

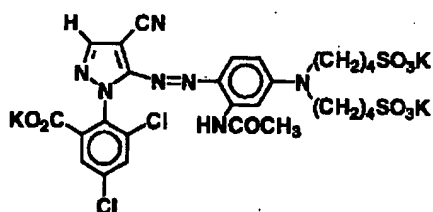


【0096】

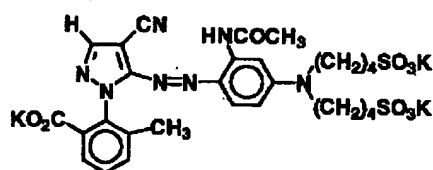
【化21】

30

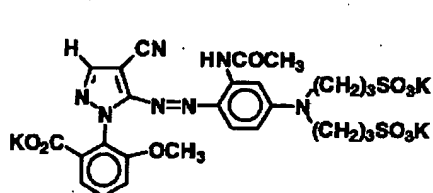
(140)



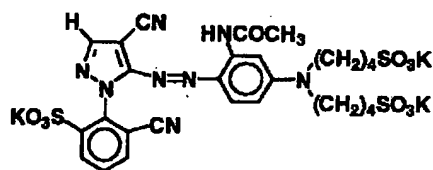
(141)



(142)



(143)



30 【0097】本発明のインクジェット記録用インク100重量部中、式(1)のアゾ色素が0.1重量部以上、20重量部以下(特に、0.2~10重量部)の量で含有されているのが好ましい。

【0098】また、本発明のインクジェット用インクには、上記のアゾ色素とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の色素を併用してもよい。併用することが出来る色素の例としては以下を挙げることが出来る。

40 【0099】イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これら
50 の染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロ

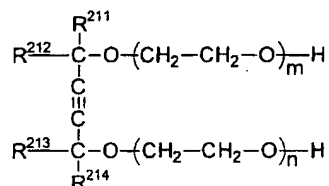
一を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0100】マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノ、アントラキノ、アントラピリドンなどのようなキノ系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウム

のような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0101】シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアン染料；アントラキノ染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

(A)



【0108】式(A)において、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 及び R^{214} は、それぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、n、mはそれらの和が0～40となる数で

*【0102】また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することが出来る。

【0103】本発明で用いるインク組成物の静的表面張力は25℃において20～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることが更に好ましい。インク組成物の静的表面張力が50mN/mを超えると、吐出安定性の低下、混色時のにじみの発生、ひげ発生などのように印字品質が著しく低下する。また、インク組成物の静的表面張力を20mN/m以下にすると、吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

【0104】本発明で用いるインク組成物の動的表面張力は25℃において、20～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることが更に好ましい。動的表面張力測定法として、例えば「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p. 69～90(1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法等が知られており、さらに、特開平3-20640号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

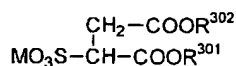
【0105】攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート(気泡の生成速度)を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧(表面張力)が検出できる。本発明における動的表面張力測定では、大小二本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出した。

【0106】本発明のインク組成物の表面張力の調整には一般の界面活性剤が使えるが、特に下記の式(A)あるいは(B)で表されるような界面活性剤の添加が有効である。

【0107】

【化22】

(B)



ある。式(A)で表される化合物としては、市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、オルフィンY、サーフィノール82、サーフィノール440、

サーフィノール465、サーフィノール485（いずれもAir Products and Chemicals, Inc. の製品）等が挙げられる。これらは単独でまたは二種類以上添加されて良い。

【0111】

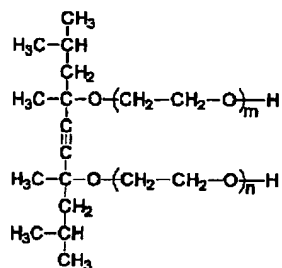
【化24】

【0109】以下に、上記の式（A）で表される具体的化合物例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0110】

【化23】

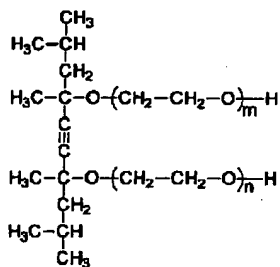
(A) - 1



$m+n=3.5$

10

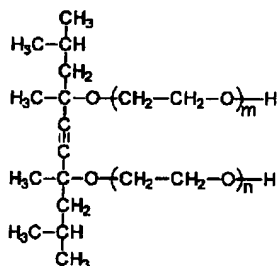
(A) - 2



$m+n=10$

20

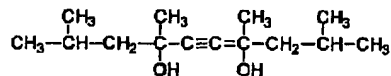
(A) - 3



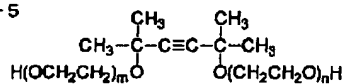
$m+n=30$

30

(A) - 4



(A) - 5

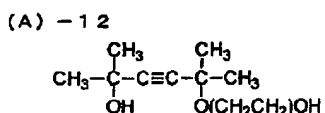
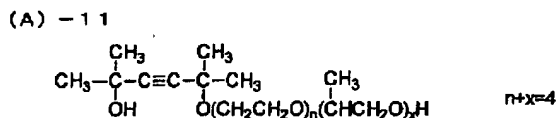
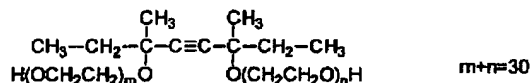
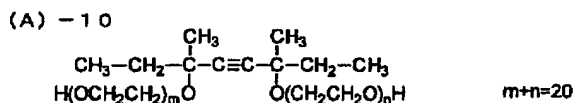
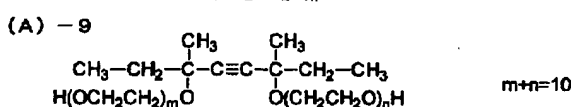
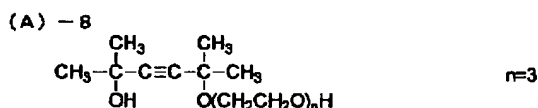
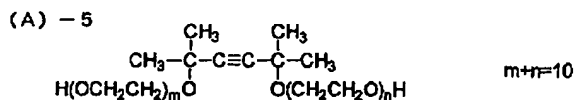


$m+n=10$

40

35

36



【0112】式(B)において、 R^{301} および R^{302} は、互いに同じでも、異なってもよく、置換、無置換のアルキル基、またはアリール基を表す。Mはカチオンを表す。 R^{301} および R^{302} としては、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキル基(置換基としては、例えばアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素含有基、アリール基、アシルオキシ基、アリールオキシ基などが好ましい。置換アルキル基の場合、炭素数は置換基を含めて1~30である)、または置換もしくは無置換の炭素数6~24のアリール基(置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などを挙げることができ、置換アリール基の場合、炭素数は置換基を含めて1~30である)を表す。 R^{301} と R^{302} の炭素数の和は40以下が好ましい。置換基としてのフッ素含有基としては $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{H}$ ($n=2\sim10$)が好ましい。Mの好ましい例としては、例えば、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンな

どを挙げることができる。特に好ましいMの例としては、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ などが挙げられる。

【0113】以下に、前記の式(B)で表される具体的な化合物の例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0114】

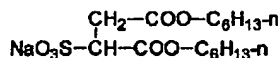
【化25】

40

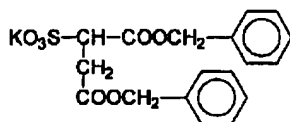
50

37

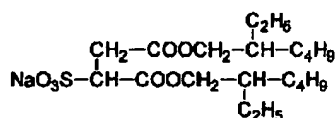
(B) - 1



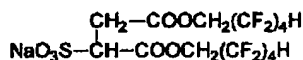
(B) - 2



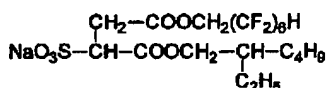
(B) - 3



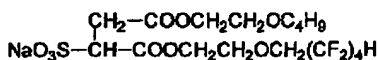
(B) - 4



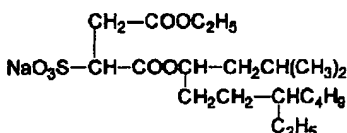
(B) - 5



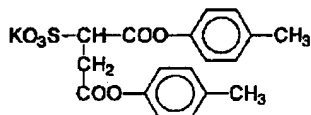
(B) - 6



(B) - 7



(B) - 8



【0115】これらの化合物は、インクジェット用インク組成物に対して、0.01~20質量%の範囲の量で用いられることが好ましく、0.1~10質量%の範囲の量で用いられることがさらに好ましい。また、これらの化合物は二種以上を併用することができる。

【0116】本発明のインクジェット記録用インク組成物は、水性媒体中に前記のアゾ色素（そして、所望により他の色素）、そして式（A）あるいは（B）で表される化合物（界面活性剤）を、溶解および／または分散させることによって作製することができる。本明細書において、「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加した液体を意味する。

【0117】前記色素、そしてその他の添加剤が疎水性であり水性媒体中に分散させる場合には、分散機（例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミ

38

ル、オングミル、ゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザーや、BEE INTERNATIONAL LTD社製DeBEE 2000のような超高压ジェット流を用いた乳化装置）を用い、前記色素を微粒子の状態で分散させるのが好ましい。適当な有機溶媒に前記色素を溶解してから、得られた溶液を水性媒体中に乳化分散させてもよい。乳化分散させる場合は、分散剤（乳化剤）や各種の界面活性剤を使用することができる。またフタル酸エステル類、リン酸又はホスホンのエステル類、安息香酸エステル類、アミド類、アルコール類またはフェノール類、脂肪酸エステル類、アニリン誘導体、塩素化パラフィン類、トリメシン酸エステル類、フェノール類、カルボン酸類、アルキルリン酸類などの高沸点有機溶媒を併用しても良い。

【0118】分散物の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することも出来る。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することが出来る。これらのポリマーは、 ---S O^{2-} 、 ---COO^- を含有していることが好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、染料に対して10~1000質量%の範囲で用いられることが好ましい。

【0119】水性インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インク組成物の調製にもそれらの方法が利用できる。

【0120】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘ

キサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0121】本発明のインク組成物では、これまでに述べた化合物のほか、必要に応じて乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0122】本発明のインク組成物の製造に使用され得る乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(またはブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられ

る。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし、二種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク組成物中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0123】本発明のインク組成物の製造に使用され得る浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等も用いることができる。これらはインク中に10~30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0124】本発明のインク組成物を用いて形成した画像の保存性を向上させるために使用され得る酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を挙げることができる。有機系の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162警告26、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0125】本発明のインク組成物に使用され得る防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0126】本発明のインク組成物に使用され得るpH調整剤としては水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。インクの保存安定性を向上させるためにpH6~10が好ましい。さらに好ましくは7~10が好ましい。

【0127】本発明のインク組成物には、前記の式

(A) もしくは (B) で表わされる界面活性剤以外に、その他のノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤を併用することもできる。

【0128】本発明のインク組成物の粘度は、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。更に $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整することがより好ましい。

【0129】また本発明のインク組成物の製造では、分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物や EDTA に代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。これらの各種添加剤は、疎水染料の乳化後、乳化分散物に添加するのが一般的であるが、乳化分散時に油相又は水相に添加していわゆる共乳化しても良い。

【0130】本発明のインク組成物は、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平 8-169172 号公報、同 8-27693 号公報、同 2-276670 号公報、同 7-276789 号公報、同 9-323475 号公報、特開昭 62-238783 号公報、特開平 10-153989 号公報、同 10-217473 号公報、同 10-235995 号公報、同 10-337947 号公報、同 10-217597 号公報、同 10-337947 号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等にインクジェット法によって画像を形成するのに用いることができる。

【0131】以下に、本発明のインク組成物を用いてインクジェット画像を形成するのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。

【0132】記録紙及び記録フィルムにおける支持体は L B K P、NB K P 等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C T M P、C M P、C G P 等の機械パルプ、D I P 等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダ、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚み $10\sim 250\mu\text{m}$ 、坪量は $10\sim 250\text{ g/m}^2$ が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、T G カレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン (例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー) でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフ

イン中に、白色顔料 (例、酸化チタン、酸化亜鉛) または色味付け染料 (例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム) を添加することが好ましい。

【0133】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0134】インク受容層に含有される水性バインダの例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または二種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0135】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0136】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動態化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭 48-28325 号、同 54-74430 号、同 54-124726 号、同 55-22766 号、同 55-142339 号、同 60-23850 号、同 60-23851 号、同 60-23852 号、同 60-23853 号、同 60-57836 号、同 60-60643 号、同 60-118834 号、同 60-122940 号、同 60-122941 号、同 60-122942 号、同 60-235134 号、特開平 1-161236 号の各公報、米国特許 2484430 号、同 2548564 号、同 3148061 号、同 3309690 号、同 4115124 号、同 4124386 号、同 4193800 号、同 4273853 号、同 4282305 号、同

4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0137】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0138】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0139】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、滑り性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

【0140】界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0141】その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マツト剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は一層でも二層以上でもよい。

【0142】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白

色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0143】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0144】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる

【0145】本発明のインク組成物の使用に際してはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。

【0146】インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0147】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、これに限定されるものではない。

【0148】〔実施例1〕

（インク液の調製）下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOHを10モル/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

【0149】

マゼンタ色素〔前記(101)〕	3.75g
ジエチレングリコール	150g
尿素	37g
グリセリン	130g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g
界面活性剤〔前記(A-2)〕	10.5g
トリエタノールアミン	6.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g
PROXEL XL2〔アビシア社〕	3.5g

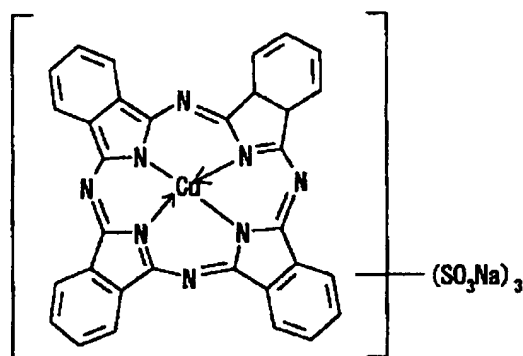
【0150】染料種としてマゼンタ色素の代わりに、シアン色素(下記のT-2またはT-3)、イエロー色素(下記のT-3、T-4)、ブラック色素(下記のT-5、T-6、T-7)を用い、添加剤を変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンイン*

*ク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表1に示すインクセット101を作成した。

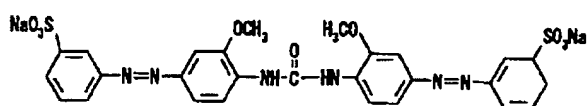
【0151】

【化26】

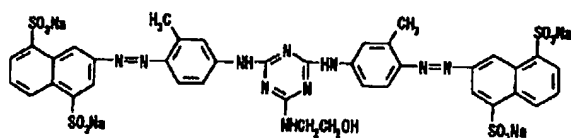
T-2



T-3



T-4



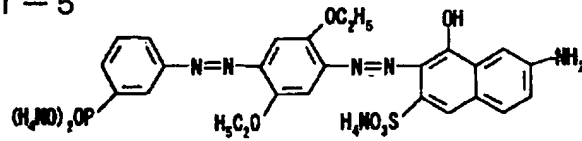
【0152】

【化27】

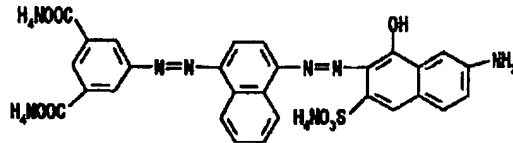
47

48

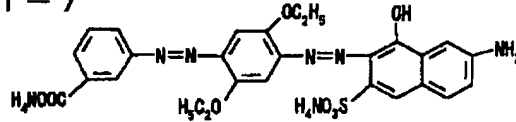
T-5



T-6



T-7



【0153】

* * 【表1】

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料	マゼンタ色素(101) 3.75g/l	マゼンタ色素(101) 15.0g/l	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-3 21.0 2
ジエチレングリコール	150	110	30	30	13	—
尿素	37	46	—	—	—	—
グリセリン	130	130	6	9	4	3
トリエチレングリコールモノエーテル	130	140	48	56	42	—
ジエチレングリコールモノエーテル	—	—	—	—	—	93
2-ヒモリン界面活性剤A-2	—	—	—	—	—	81
サフ/ノASTG	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエチレングリコールモノエーテル	6.9	7.0	6.0	6.3	0.9	15.5
ベンゾトリアジン	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.06
Proxel XL2	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

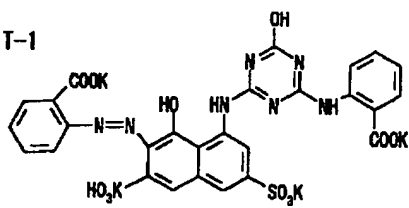
【0154】次に、前記インクセット101のライトマゼンタインクとマゼンタインクについて、染料種、本発明の界面活性剤種、量、有機溶剤種、量を下記の表2、3に従うように変更した以外は、同様にして、インクセット102～112を作成した。なお、染料を併用する場合は等モルずつ使用し、本発明の界面活性剤を併用す

る場合は等重量ずつ使用した。使用した染料の内、T-1とT-2は下記の化合物である。作成したこれらのインクの静的表面張力を自動表面張力計CBVP-A3型（協和界面科学株式会社）を用いて測定した。また、動的表面張力を自動動的表面張力計BPD3型（協和界面科学株式会社）を用いて測定した。

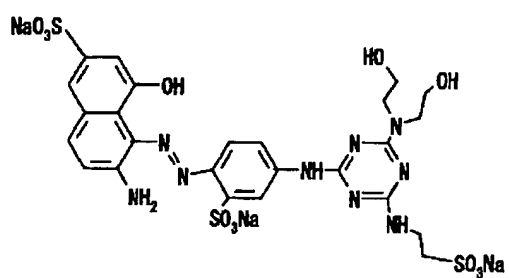
【0155】

【化28】

T-1



T-2



【0156】

【表2】

インク 色		テスト条件	テスト条件	表面張力 mN/m	動的表面 張力 mN/m	表面張力 mN/m	動的表面 張力 mN/m	備考
101	染料 界面活性剤 ジステリル・コ レステリル トリステリル・コ レステリル	101 A-2 150 110 130 130	101 A-2 150 110 130 130	33.6	35.0	34.1	35.2	本発明
102	染料 界面活性剤 ジステリル・コ レステリル トリステリル・コ レステリル	101 A-2 30 5 50	101 A-2 35 8 47	34.0	36.0	33.9	35.1	本発明
103	染料 界面活性剤 ジステリル・コ レステリル トリステリル・コ レステリル	101 A-2 30 5 50	101 A-2 35 8 50	34.2	36.3	33.5	34.3	本発明
104	染料 界面活性剤 ジステリル・コ レステリル トリステリル・コ レステリル	101 150 130 130	101 150 130 130	38.0	39.0	39.2	39.5	本発明
105	染料 界面活性剤 ジステリル・コ レステリル トリステリル・コ レステリル	101 30 5 50	101 30 5 50	53.0	52.0	54.0	53.5	比較
106	染料 界面活性剤 ジステリル・コ レステリル 2-tert-butyl	101 A-2 150 130 98	101 A-2 150 130 120	34.3	34.2	33.5	33.2	本発明

【0157】

【表3】

インク セット		101 A-2 35 45	101 A-2 42 45	表面張力 mN/m	動的界面 張力 mN/m	表面張力 mN/m	動的界面 張力 mN/m	備考
107	染料 界面活性剤 1,2-ヘキサンジオール N-ブチロール	101 A-2 35 45	101 A-2 42 45	34.5	35.2	34.5	35.3	本発明
108	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコールモノアルキルエーテル	103 A-2 30 5 50	105 A-2 35 8 47	34.2	35.3	33.7	35.0	本発明
109	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコールモノアルキルエーテル	101/127 A-2 30 5 50	106/130 A-2 35 8 47	34.5	35.6	33.9	35.2	本発明
110	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコールモノアルキルエーテル	101/T-1 A-2/A-9 30 5 50	106/T-2 A-2/A-6 35 8 47	34.3	35.9	34.9	35.1	本発明
111	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコールモノアルキルエーテル	101 B-1 150 130 98	101 B-3 110 130 120	32.3	31.2	31.5	32.2	本発明
112	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコールモノアルキルエーテル	101/127 A-2/B-1 30 5 50	106/130 A-2/B-3 35 8 47	34.5	35.6	33.9	35.2	本発明

【0158】（インクジェット記録）上記にて製造したインクセット101～112を、インクジェットプリンターPM770C（セイコーエプソン株式会社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行なった。その結果を表4と表5

【0159】（1）印刷性能①

カートリッジをプリンターにセットし全ノズルのからのインクの突出を確認した後、A4の用紙にて20枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0160】（2）印刷性能②

カートリッジを60度にて2日放置した後、印刷性能

（1）と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

（3）乾燥性

印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

（4）細線の滲み

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価①を行なった。評価は次の基準で行なった。

○：良好

△：わずかににじむ

×：にじむ

【0161】（5）ブラック

マゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、二色の接触による滲みの評価②も行なった。

（6）耐水性

得られた画像を5秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを評価した。画像保存性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行なった。

【0162】（7）光堅牢性

印字直後の画像濃度CiをX-rite310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を6日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し色素残存率Ci/Cf*100を求め評価を行なった。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

（8）暗熱保存性

80～70%RHの条件下に5日間に試料を保存する前後での濃度を、X-rite310にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0163】

【表4】

インクジェット	印字性能 ①	印字性能 ②	乾燥性	細線の じみ①	細線の じみ②	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	△	△	○
105	B	C	○	x	x	○
106	A	A	○	○	○	○
107	A	A	○	○	○	○
108	A	A	○	○	○	○
109	A	A	○	○	○	○
110	A	A	○	○	○	○
111	A	A	○	○	○	○
112	A	A	○	○	○	○

【0164】

* * 【表5】

インクジェット	光堅牢性				湿熱堅牢性			
	Y	M	C	BK	Y	M	C	BK
101	A	A	A	A	A	A	A	A
102	A	A	A	A	A	A	A	A
103	A	A	A	A	A	A	A	A
104	A	A	A	A	A	A	A	A
105	A	A	A	A	A	A	A	A
106	A	A	A	A	A	A	A	A
107	A	A	A	A	A	A	A	A
108	A	A	A	A	A	A	A	A
109	A	A	A	A	A	A	A	A
110	A	B	A	A	A	A	A	A
111	A	A	A	A	A	A	A	A
112	A	A	A	A	A	A	A	A

【0165】本発明のインク組成物をインクジェット記録に用いた場合、優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能にもじみがなく優れている。

【0166】なお、本発明において使用する受像紙をセイコーエプソン株式会社製のPM写真用紙、キャノン株式会社製のPR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

【0167】【実施例2】実施例1で作製した同じインクをインクジェットプリンタBJ-F850（キャノン株式会社製）のカートリッジに詰め、同機にて、イン※

※ク画像を富士写真フイルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行なったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がエプソン株式会社製PM写真用紙、キャノン株式会社製PR101の場合でも同様の効果が見られた。

【0168】

【発明の効果】本発明のインク組成物は、インクジェット記録方法に用いた場合、優れた吐出安定性が得られ、光堅牢性の高くにじみが少ない画像を形成し得る。きる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01 FC02
2H086 BA53 BA56 BA59 BA60
4J039 AB01 AB07 AD06 AD09 AD12
AD20 AE07 BC03 BC05 BC12
BC31 BC32 BC33 BC36 BC40
BC51 BC54 BC56 BC57 BC72
BC73 BC74 BC76 BC77 BC78
BC79 BE02 BE22 CA06 EA35
EA38 EA42 EA44 EA46 EA47
EA48 GA24